

● ●

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

C09D183/04
C09D 5/25
C09D183/02
H01L 21/312
H01L 21/768

(72)Inventor : NOBE SHIGERU
ABE KOICHI

(57)Abstract:

$$\left(\frac{R}{n} \right)_{n \in \mathbb{N}} \text{ si } (x)_{x \in \mathbb{R}}$$
$$\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ R^x - Si - O - \left[Si - O \right]_n - Si - R^x \\ | \quad | \quad | \\ R^x \quad R^x \quad R^x \end{array} \quad \pi(-1)$$

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

2/7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-201416

(P 2 0 0 2 - 2 0 1 4 1 6 A)

(43) 公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマト* (参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4J038
5/25		5/25	5F033
183/02		183/02	5F058
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C
21/768		21/90	Q
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-399808 (P2000-399808)

(22) 出願日 平成12年12月28日(2000. 12. 28)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 野部 茂

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 阿部 浩一

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

最終頁に続く

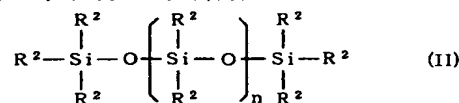
(54) 【発明の名称】 半導体用シリカ系被膜形成用塗布液、半導体用シリカ系被膜及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 比誘電率が小さく、L S I のCMP工程に耐える機械強度、接着性を有する低誘電率膜を形成できる、プロセスマージンの大きな半導体用シリカ系被膜形成用塗布液、比誘電率が小さく、L S I のCMP工程に耐える機械強度、接着性を有し、L S I の高性能化を高歩留まりで実現できる半導体用シリカ系被膜及び高性能、高信頼性を有する半導体装置を提供する。

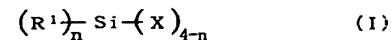
【解決手段】 下記一般式 (I) で表せられるシリコン化合物と、これに対して1~50モル%の下記一般式

(II) で表せられるシロキサン化合物を、共部分加水分



解重縮合して得られる半導体用シリカ系被膜形成用塗布液、この半導体用シリカ系被膜形成用塗布液を基板上に塗布し、200~600℃で加熱硬化させてなる、弾性率が2.0GPa以上、比誘電率が2.0~3.0である半導体用シリカ系被膜及びこの半導体用シリカ系被膜の形成された半導体装置。

【化1】



【化2】

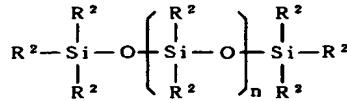
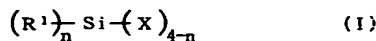
FP03-0286 00W0-XX
04.1.13
SEARCH REPORT

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

【化1】



(式中R²は、水素原子又は炭素数1～8の有機基を示し、複数個のR²の少なくとも一つは不飽和炭化水素基であり、nは0又は1の整数である)で表せられるシロキサン化合物を、共部分加水分解重縮合して得られる半導体用シリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項2】 金属含有量が200ppb以下である請求項1記載の半導体用シリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項3】 請求項1又は2記載の半導体用シリカ系被膜形成用塗布液を基板上に塗布し、200～600℃で加熱硬化させてなる、弾性率が2.0GPa以上、比誘電率が2.0～3.0である半導体用シリカ系被膜。

【請求項4】 請求項3記載の半導体用シリカ系被膜の形成された半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体用シリカ系被膜形成用塗布液、半導体用シリカ系被膜及び半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化による配線の微細化にともない、配線間容量の増大による信号遅延時間の増大が問題となってきた。従来から、比誘電率4.2程度のCVD法によるSiO₂膜が層間絶縁膜として用いられてきたが、デバイスの配線間容量を低減し、LSIの動作速度を向上するため、より低誘電率な膜が求められている。

【0003】現在実用化されている低誘電率膜としては、比誘電率3.5程度のSiOF膜(CVD法)があげられる。比誘電率2.5～3.0の絶縁膜としては、有機SOG(Spin On Glass)、有機ポリマー等が有力と考えられており、LSIの層間絶縁膜に適用するための検討が盛んに行われている。

【0004】LSIの層間絶縁膜に適用する低誘電率膜に要求される特性としては、耐熱性、プラズマ耐性、機械強度等の特性があげられる。微細化したLSIの多層配線工程においては、グローバル平坦化のため、CMP

(2)

2

(式中R¹は、水素原子又は炭素数1～12の有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、nは0～2の整数である)で表せられるシリコン化合物と、これに対して1～50モル%の一般式 (II)

【化2】

(Chemical Mechanical Polishing)が必須であり、機械強度は特に重要な特性となる。比誘電率2.5～3.0の低誘電率膜として有力と考えられている有機SOG、有機ポリマーは、従来のCVDで形成したSiO₂膜や、SiOF膜よりも誘電率は低いが、膜の機械強度が低いことが問題となってきた。

【0005】CMP工程において絶縁膜の機械強度が影響する特性としては、CMP時の応力による剥がれ、異物による傷、ダマシンプロセスにおけるメタルCMP時のエロージョン(絶縁膜の削れ)等があげられる。これらについて、膜の機械強度の改善により特性が顕著に改善することが報告されている。LSIの高性能化に寄与する低誘電率絶縁膜を用い、高歩留まり、高信頼性を達成するため、低誘電率膜の機械強度改善が強く望まれている。

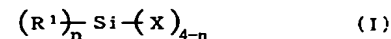
【0006】

【発明が解決しようとする課題】請求項1～2記載の発明は、比誘電率が小さく、LSIのCMP工程に耐える機械強度、接着性を有する低誘電率膜を形成できる、プロセスマージンの大きな半導体用シリカ系被膜形成用塗布液を提供するものである。請求項3記載の発明は、比誘電率が小さく、LSIのCMP工程に耐える機械強度、接着性を有し、LSIの高性能化を高歩留まりで実現できる半導体用シリカ系被膜を提供するものである。請求項4記載の発明は、高性能、高信頼性を有する半導体装置を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式 (I)

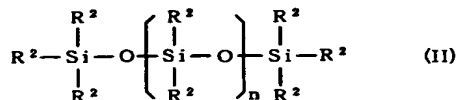
【化3】



(式中R¹は、水素原子又は炭素数1～12の有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、nは0～2の整数である)で表せられるシリコン化合物と、これに対して1～50モル%の一般式 (II)

【化4】

3



4

(式中R²は、水素原子又は炭素数1～8の有機基を示し、複数個のR²の少なくとも一つは不飽和炭化水素基であり、nは0又は1の整数である)で表せられるシロキサン化合物を、共部分加水分解重縮合して得られる半導体用シリカ系被膜形成用塗布液に関する。

【0008】また、本発明は、金属含有量が200ppb以下である前記の半導体用シリカ系被膜形成用塗布液に関する。また、本発明は、前記のシリカ系被膜形成用塗布液を基板上に塗布し、200～600℃で加熱硬化させてなる、弾性率が2.0GPa以上、比誘電率が2.0～3.0である半導体用シリカ系被膜に関する。また、本発明は、前記の半導体用シリカ系被膜の形成された半導体装置に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】前記、一般式(I)で表せられるシリコン化合物における加水分解性基(X)としては、アルコキシ基、塩素基、アセトキシ基等がある。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基等を挙げることができる。

【0010】前記、一般式(I)で表せられるシリコン化合物の置換基(R¹)としては、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、ピシクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、アミノフェニル基ナフチル基等のアリール基、フルオロアルキル基などが挙げられる。このなかでも、メチル基やフェニル基が好ましい。nが2の場合、R¹が2つとなるが、その場合、これらが同一でもよいし、異なってもよい。

【0011】前記、一般式(I)で表せられるシリコン化合物の、nが0である化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、テトラクロロシラン、テトラアセトキシシラン類などが挙げられる。

【0012】前記、一般式(I)で表せられるシリコン化合物の、nが1である化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、i-ブチルトリメトキシシラン、n-ペン

チルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキルトリメトキシシラン、ピシクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、i-ブチルトリエトキシシラン、n-ペンチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、シクロヘキルトリエトキシシラン、ピシクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、これらと同じR¹基でアルコキシ基が塩素原子であるクロロシラン類、又はアセトキシ基であるアセトキシシラン類などが挙げられる。

【0013】前記、一般式(I)で表せられるシリコン化合物の、nが2である化合物の具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジ(n-プロピル)ジメトキシシラン、ジ(i-プロピル)ジメトキシシラン、ジ(n-ブチル)ジメトキシシラン、ジ(i-ブチル)ジメトキシシラン、ジ(n-ペンチル)ジメトキシシラン、ジ(n-ヘキシル)ジメトキシシラン、ジシクロヘキルジメトキシシラン、ジピシクロヘキシルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジ(3,3,3-トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ(n-プロピル)ジエトキシシラン、ジ(i-プロピル)ジエトキシシラン、ジ(n-ブチル)ジエトキシシラン、ジ(i-ブチル)ジエトキシシラン、ジ(n-ペンチル)ジエトキシシラン、ジ(n-ヘキシル)ジエトキシシラン、ジシクロヘキルジエトキシシラン、ジピシクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジ(3,3,3-トリフルオロプロピル)ジエトキシシラン、メチルハイドロジェンジメトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチル(n-プロピル)ジメトキシシラン、メチル(i-プロピル)ジメトキシシラン、メチル(n-ブチル)ジメトキシシラン、メチル(i-ブチル)ジメトキシシラン、メチル(n-ペンチル)ジメトキシシラン、メチル(n-ヘキシル)ジメトキシシラン、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、メチルピシクロヘキシルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン、フェニルハイドロジェンジメトキシシラン等のアル

コキシシラン類、これらと同じR¹基でアルコキシ基が塩素原子であるクロロシラン類、又はアセトキシ基であるアセトキシシラン類などが挙げられる。これら、nが0、1又は2のシリコン化合物は単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0014】本発明で用いられる前記一般式(I)で表せられるn=0、n=1及びn=2のシリコン化合物の割合に制限はないが、良質なシリカ系被膜を形成するために、n=2のシリコン化合物は使用するシリコン化合物総量に対し、50モル%以下であることが好ましく、n=0の化合物は使用するシリコン化合物総量に対して50モル%以下であることが好ましい。

【0015】前記、一般式(II)で表せられるシロキサン化合物における置換基(R²)は、n=0の時6個、n=1の時8個となるが、少なくとも一つは不飽和炭化水素基であることが必要である。

【0016】不飽和炭化水素基としては、ビニル基、アリル基、シクロヘキセニル基、メタクリロキシ基、メタ

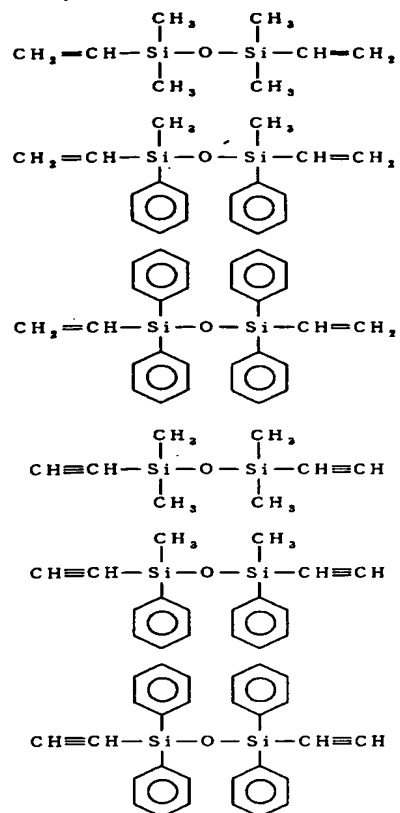
クリロキシプロピル基などのアルケニル基類、エチニル基、5-ヘキセニル基などのアルキニル基類、3-アクリロキシプロピル基、メタクリロキシプロピル基、アセテート基などのカルボニルを含む置換基類等が挙げられる。このなかでも、ビニル基やエチニル基等がより好ましい。その他置換基としては、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、ビシクロヘキシル基等のアルキル基や、フェニル基、トリル基、アミノフェニル基ナフチル基等のアリール基、フルオロアルキル基等のほかこれらの基の置換誘導体を挙げることができる。これら置換基は同一でもよく、異なってもよい。

【0017】一般式(II)で表せられるシロキサン化合物の具体例としては、

【化5】

7

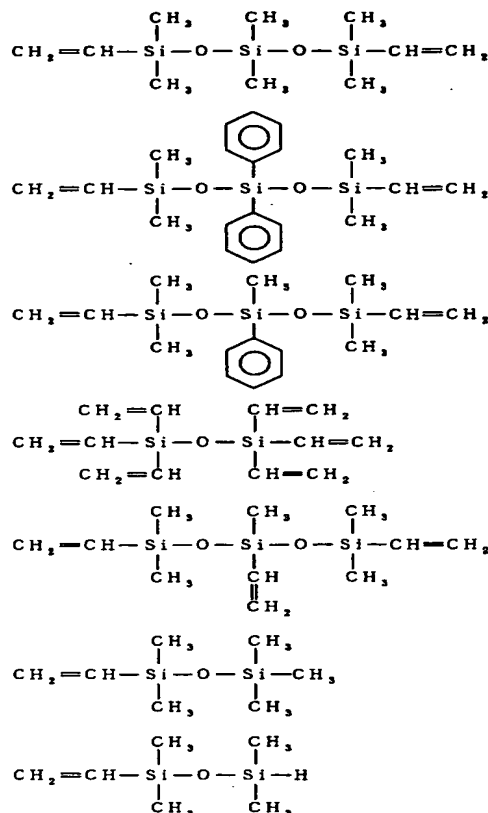
8



【化6】

9

10



等が挙げられる。

【0018】本発明で用いられる前記一般式 (II) で表せられるシロキサン化合物は、前記一般式 (I) のシリコン化合物総量に対し、1～50モル%であることが好ましい。

【0019】本発明におけるシリカ系被膜形成用塗布液には溶媒として有機溶媒を使用することが好ましい。そのような有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶媒、エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールジアセテート等のグリコールアセテート系溶媒、N、N-メチル-2ピロリドン等のアミド系溶媒、グリコールエーテル系溶媒、γ-ブチロラクトン等のラクトン系溶媒などが挙げられ、これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用

用される。

【0020】有機溶媒の使用量は、上記の反応で得られるポリシロキサン樹脂の量が10～50重量%となる量とされることが好ましい。

【0021】本発明において、加水分解、縮合反応は常法により行うことができる。例えば、アルコキシシラン類の場合は、溶媒にアルコキシシラン類およびシロキサン化合物を溶解させた後、触媒の水溶液を添加して加水分解縮合反応させる方法がある。この場合、必要に応じて加熱を行ってもよい。溶媒としては前記の溶媒中で行うことが好ましい。水の量は適宜決められるが、あまり少ない場合や多すぎる場合には塗布液の塗布性、保存安定性の低下等の問題があるので、アルコキシシラン類総量に対し50～400モル%の範囲とすることが好ましい。触媒としては塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸などの有機酸が使用できる。これら

触媒はアルコキシシラン類総量に対し0.1~0.001モル%の範囲が好ましい。

【0022】以上のようにして得られる加水分解、重縮合生成物のシラノールオリゴマ液はそのまま半導体用シリカ系被膜形成用塗布液として使用することができる。また、前記シラノールオリゴマ液の溶媒を除去後、改めて前記溶媒に溶解して半導体用シリカ系被膜形成用塗布液として使用してもよい。

【0023】本発明の半導体用シリカ系被膜形成用塗布液は、金属含有量が200ppb以下であることが、得られる半導体用シリカ系被膜の、絶縁性、長期信頼性等の点から好ましい。

【0024】シリカ系被膜の形成は、本発明の半導体用シリカ系被膜形成用塗布液をシリコンウエハ、回路の形成されたシリコンウエハ等の基板上に、回転塗布法等の方法で塗布した後、200~600℃で焼成することにより行える。雰囲気は有機基の分解を防ぐ点から、窒素雰囲気が好ましい。

【0025】本発明の半導体用シリカ系被膜形成用塗布液により得られる半導体用シリカ系被膜は、弾性率が2.0GPa以上、比誘電率が2.0~3.0である。弾性率が2.0GPa未満ではCMP耐性が劣る。また、比誘電率が2.0未満のものは製造が困難であり、3.0を超えるものはLSIの高性能化が実現できない。

【0026】本発明の半導体用シリカ系被膜形成用塗布液により得られる半導体用シリカ系被膜は、半導体装置、多層配線板等の電子部品における絶縁被膜として好適であり、半導体装置においては、表面保護膜、パッファコート膜、層間絶縁膜等として使用することができる。

【0027】なお、本発明において、比誘電率の測定には、0.1Ω以下の低抵抗シリコンウエハに0.5~0.6μmの硬化膜を作製したウエハを用いることができる。硬化膜上にAl電極を形成して、Al電極とSiウエハで形成されるコンデンサーの容量を測定し、膜厚と電極面積から、計算により比誘電率を求めうる。容量測定は1MHzで行える。

【0028】また、0.5~0.6μmの薄膜の弾性率は、ナノ・インデンテーション・テスターと呼ばれる圧子押し込み試験で測定できる。例えば、MTS社製ナノインデンタXPを用いて測定可能である。

【0029】本発明の半導体用シリカ系被膜のCMP耐性は、シリコンウエハ上に上記焼成条件でシリカ系被膜を0.4~0.5μmの膜厚で形成し、この上にプラズマCVD-SiO₂膜を0.1μm、タンタルをスパッタ法で0.05μm、銅をスパッタ法で0.15μm形成し、更に銅をめっき法で0.6μm形成したサンプルを、銅-CMP用研磨液にHS-C430-1（日立化成工業(株)製）、研磨パッドにIC1000（ロデール社製）を用いて、回転数60min⁻¹、研磨液流量50cc/

min、荷重200gf/cm²の条件で銅を研磨し、このときのはがれの有無等の異常の観察により評価できる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

【0031】実施例1

C₆H₅Si(OCH₃)₃ 138.6gと(C₂H₅)(C₂H₅)₂SiOSi(CH₃)₂(C₂H₅) 55.8gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル300gに溶解し、これに水37.8gと硝酸0.1gの混合液を1時間
10 間で滴下した後、さらに室温で24時間反応させた。室温で3日間放置し、これをシリカ系被膜形成用塗布液とした。この塗布液の金属含有量は、ICP-MSを用いて測定したところ、金属量総量で40ppbであった。

【0032】この塗布液をスピナーを用いて2000min⁻¹で6インチシリコンウエハ上に塗布した後、150℃さらに250℃に制御されたホットプレートで各1分間乾燥し、ついで電気炉で400℃窒素中1時間焼成したところ、無色透明でクラックのない被膜が得られた。この被膜の膜厚を測定したところ0.50mmであ
20 った。また該被膜の弾性率をナノインデンテーション法で測定したところ5.0GPaであった。

【0033】この被膜上にアルミニウム被膜0.1μmをスパッタ法で形成し、試料の誘電率をLFインピーダンスメータを用いて周波数1MHzで測定したところ2.8であった。この被膜上に、プラズマCVD-SiO₂膜を0.1μm、タンタルをスパッタ法で0.05μm、銅をスパッタ法で0.15μm形成し、更に銅をめ
30 っき法で0.6μm形成し、銅をCMP研磨したところ剥離はなかった。

【0034】実施例2

CH₃Si(OCH₃)₃ 121.7gと(C₂H₅)(CH₃)₂SiOSi(CH₃)₂(C₂H₅) 37.2gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル320gに溶解し、これに水43.2gと硝酸0.1gの混合液を1時間
40 間で滴下した後、さらに室温で24時間反応させた。室温で3日間放置し、これをシリカ系被膜形成用塗布液とした。この塗布液の金属含有量は、ICP-MSを用いて測定したところ、金属量総量で35ppbであった。

【0035】この塗布液をスピナーを用いて2000min⁻¹で6インチシリコンウエハ上に塗布した後、150℃さらに250℃に制御されたホットプレートで各1分間乾燥し、ついで電気炉で400℃窒素中1時間焼成したところ、無色透明でクラックのない被膜が得られた。この被膜の膜厚を測定したところ0.50mmであ
50 った。また該被膜の弾性率をナノインデンテーション法で測定したところ4.5GPaであった。

【0036】この被膜上にアルミニウム被膜0.1μmをスパッタ法で形成し、試料の誘電率をLFインピーダンスメータを用いて周波数1MHzで測定したところ2.6であった。この被膜上に、プラズマCVD-SiO₂

膜を $0.1\mu\text{m}$ 、タンタルをスパッタ法で $0.05\mu\text{m}$ 、銅をスパッタ法で $0.15\mu\text{m}$ 形成し、更に銅をめっき法で $0.6\mu\text{m}$ 形成し、銅をCMP研磨したところ剥離はなかった。

【0037】比較例1

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 138.6gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル400gに溶解し、これに水37.8gと硝酸0.1gの混合液を1時間で滴下した後、さらに室温で24時間反応させた。室温で3日間放置し、これをシリカ系被膜形成用塗布液とした。この塗布液の金属含有量は、ICP-MSを用いて測定したところ、金属量総量で40ppbであった。

【0038】この塗布液をスピナーを用いて2000 min^{-1} で6インチシリコンウエハー上に塗布した後、150℃さらに250℃に制御されたホットプレートで各1分間乾燥し、ついで電気炉で400℃窒素中1時間焼成したところ、無色透明でクラックのない被膜が得られた。この被膜の膜厚を測定したところ $0.50\mu\text{m}$ であった。また該被膜の弾性率をナノインデンテーション法

で測定したところ1.9GPaであった。

【0039】この被膜上にアルミニウム被膜 $0.1\mu\text{m}$ をスパッタ法で形成し、試料の誘電率をLFインピーダンスメータを用いて周波数1MHzで測定したところ2.8であった。この被膜上に、プラズマCVD- SiO_2 膜を $0.1\mu\text{m}$ 、タンタルをスパッタ法で $0.05\mu\text{m}$ 、銅をスパッタ法で $0.15\mu\text{m}$ 形成し、更に銅をめっき法で $0.6\mu\text{m}$ 形成し、銅をCMP研磨したところ該被膜とCVD- SiO_2 間で剥離が生じた。

10 【0040】

【発明の効果】請求項1～2記載の半導体用シリカ系被膜形成用塗布液は、比誘電率が小さく、LSIのCMP工程に耐える機械強度、接着性を有する低誘電率膜を形成できる、プロセスマージンの大きなものである。請求項3記載の半導体用シリカ系被膜は、比誘電率が小さく、LSIのCMP工程に耐える機械強度、接着性を有し、LSIの高性能化を高歩留まりで実現できるものである。請求項4記載の半導体装置は、高性能、高信頼性を有するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 DL031 DL041 GA01 JC32
MA08 MA10 NA11 NA12 NA21
PA19 PB09
5F033 QQ48 RR25 SS22 WW03 WW04
WW09 XX12 XX23
5F058 AD05 AF04 AH02